

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平10-503320

(43) 公表日 平成10年(1998) 3月24日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
H 0 1 B 1/22		9459-5L	H 0 1 B 1/22 B
C 2 3 C 18/31		7454-4K	C 2 3 C 18/31 A
H 0 1 R 11/01		9173-5B	H 0 1 R 11/01 A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 21 頁)

(21) 出願番号	特願平8-505709	(71) 出願人	ダブリュ. エル. ゴア アンド アソシエ イツ, インコーポレイティド アメリカ合衆国, デラウェア 19714, ニ ューアーク, ビー. オー. ボックス 9206, ベーバー ミル ロード 551
(86) (22) 出願日	平成6年(1994) 9月26日	(72) 発明者	メオラ, カルミン ジー. アメリカ合衆国, メリーランド 21921, エルクトン, ケンブリッジ ロード 87
(85) 翻訳文提出日	平成8年(1996) 8月23日	(74) 代理人	弁理士 石田 敬 (外3名)
(86) 国際出願番号	PCT/US 94/10858		
(87) 国際公開番号	WO 96/03757		
(87) 国際公開日	平成8年(1996) 2月8日		
(31) 優先権主張番号	08/281, 779		
(32) 優先日	1994年7月26日		
(33) 優先権主張国	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 無電解金属析出より選択的導電性材料を調製する方法及びそれによって作った製品

(57) 【要約】

多孔質の平坦な材料のZ軸の選択された部分を通して導電性の領域を形成する方法が提供される。この方法において、前記平坦な材料は、無電解金属析出溶液を用いて無電解金属を受容するように感応化される。この平坦な材料は、選択されたZ軸領域を通して金属塩組成物を与えられ、この組成物は光等の放射エネルギー、例えば光、電子ビーム、X-線等に暴露すると金属カチオンを金属核に転化する。次いで、この金属核はより安定な金属、例えばパラジウムと置き換えられ、次いでこの材料は無電解メッキされる。次いで、この金属化された材料はZ軸の導電性を失うことなく2つの基体の間に接着剤が設けられるようなパーセンテージで、樹脂を吸収させられる。

## 【特許請求の範囲】

1. X、Y及びZ軸を有し、且つZ軸方向に材料を通してのびる多数の孔を有する平坦な多孔質可撓性材料からなる導電性部材であって、前記孔を画定する材料は、少なくとも1つの鉛直方向に画定された断面内において、前記平坦な部材の1つの側から他の側にZ軸方向に前記材料を通る不規則な通路を形成し、前記材料は、前記鉛直に画定された断面において少なくとも1つの導電性金属で覆われ、前記材料はZ軸厚さの残りの領域並びにX及びY軸において非導電性である、導電性部材。

2. 前記材料が織られた又は不織の布である、請求の範囲1の部材。

3. 前記材料がプラスチック膜である、請求の範囲1の部材。

4. 前記材料が、節がフィブリルで相互に繋がれている微細構造を有する延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレンである請求の範囲1の部材。

5. 前記金属が銅である、請求の範囲4の部材。

6. 前記孔が接着剤で充填されている請求の範囲1の部材。

7. 前記孔が接着剤で充填されている請求の範囲4の部材。

8. 次のことを含む、平坦な多孔質部材のZ軸厚さを通して、選択された領域に導電性を選択的に与える方法：

(a) 光感応性還元剤、金属塩、ハライドイオンの源、及び第2の還元剤の水溶液を含む光等の放射感応性液体組成物を含み、酸でpHを3.5～3.8に調節した浴の中に湿潤された平坦な多孔質部材を浸漬し；

(b) 前記部材を前記浴から除き、これを乾燥し；

(c) この部材の1つの表面の選択された領域をマスクし；

(d) 前記選択的にマスクされた材料を少なくとも200ミリジュールの紫外線に暴露してマスクされなかった領域の銅を還元して非導電性の遊離した銅にし；

(e) 前記マスクを除き；

(f) 先に洗浄した領域から前記浴の化学物質を除き；

(g) この部材を反応性金属カチオン置換溶液と接触させて、前記遊離銅を他

の金属カチオンと置換し；

( h ) リンスし；

( i ) 前記部材を導電性金属メッキ浴に接触させること。

9. 次のことを含む、平坦な多孔質部材のZ軸厚さを通して、選択された領域に導電性を選択的に与える方法：

( a ) 水、二ナトリウムアントラキノン二スルホン酸塩、酢酸第2銅、臭化第2銅、及びソルビールを含み、酸でpHを3.5～3.8に調節した浴の中に湿润された平坦な多孔質部材を浸漬し；

( b ) 前記部材を前記浴から除き、これを乾燥し；

( c ) この部材の1つの表面の選択された領域をマスクし；

( d ) 前記選択的にマスクされた部材を少なくとも200ミリジュールの紫外線に暴露してマスクされなかった領域の銅を還元して非導電性の遊離した銅にし；

( e ) 前記マスクを除き；

( f ) 前記部材を硫酸溶液と接触させて、先に洗浄した領域から前記浴の化学物質を除き；

( g ) この部材をPdCl溶液と接触させて、前記遊離銅をパラジウムと置換し；

( h ) リンスして過剰のPdClを除き；

( i ) 前記部材を導電性金属メッキ浴に接触させること。

10. 前記平坦な多孔質部材が、延伸された多孔質ポリテトラフ

ルオロエチレンを含む、請求の範囲8の方法。

11. 前記平坦な多孔質部材が、延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレンを含む、請求の範囲9の方法。

## 【 発 明 の 詳 細 な 説 明 】

無電解金属析出により選択的導電性材料を調製する方法及びそれによって作った製品

## 発 明 の 分 野

本発明は、多孔質材料のZ軸平面を通して、この材料の選択された部分に導電性を与え、Z軸平面の他の部分並びにX軸及びY軸方向に非導電性、即ち電気抵抗性を維持する、無電解金属析出方法に関する。

## 発 明 の 背 景

2つの相対する列または導電性要素の間の電氣的接続を与える手段として半田付け及び溶接を置き換えることは、エレクトロニクス産業における目標であった。接続は、1つの可撓性回路の複数のトレース ( t r a c e s ) を他の可撓性回路の複数のトレースに接続するため、リボン化した平坦なケーブルを印刷回路基板に接続するため、パッケージされた集積回路を印刷回路基板に接続するため等に必要である。更に、リード線又はトレースを密に配置することにより、また、一般に部品のサイズ及び電気回路を小さくすることにより、基板の空間を一層有効に利用する傾向がある。通常のコネクタ、例えばバネ接点、フィンガ接点、又はピン接点は、今日一般になっている小さなサイズの部品には、なじみにくい。電氣的接続を与える2つの代替的な手段が、これらの問題を克服するために提案されている。それらは弾性コネクタ及びZ-軸接着剤である。

弾性コネクタは、非導電性弾性材料の複数のバンドの間に配置された金属粒子の充填されたエラストマー材料の複数の導電性バンド

を用いる。これらのバンドは、交互の導電性及び非導電性領域を有する棒又はストリップを形成する。このストリップは、1つの部品上の導電性要素の列と、他の部品上の導電性要素の相対する列の間にこれを置き、通常締め具によって垂直な力をかけて、2つの部品間の電氣的接続をするのに使用される。導電性エラストマーのバンドは1つの部品上の導電性要素と、他の部品上の相対する導電性要素との間の電氣的接続をする。各導電性エラストマーバンドの幅は、各部品の個々の導電性要素の間隔よりも小さいから、この導電性バンドは相対する要素

の間の電氣的接続をするが、各部品上の個々の導電性要素の間では電氣的接続をしない。例えば、1つの印刷回路基板上の複数の銅線の列は、他の印刷回路基板上の複数の銅線の列に電氣的に接続でき、しかも印刷回路基板それら自体上の複数の銅線の列内では電氣的短絡は生じない。

もし、2つの相対する部品間の電氣的接続を一層永続的なものとする必要があるか、又は継続的な垂直な力をかけられないのであれば、Z-軸接着剤が利用される。Z-軸平面接着剤は導電性粒子の充填された非導電性樹脂である。それらは、液体、ペースト、又はキャストフィルムとして存在する。Z-軸接着剤は、1つの部品上の導電性要素及び他の部品上の相対する導電性要素を機械的に接合して電氣的に接続するために使用される。Z-軸平面を通して接続の1つの側から他の側への導電性を与えるように、この導電性粒子は非導電性樹脂中に分散され隔離される。各導電性粒子の直径は実質的に導電性要素の間隔よりも小さく、それ故、個々の要素間の短絡はない。逆に、この導電性粒子は、相対する導電性要素の列の間を電氣的に橋掛けして接続するに充分大きな直径を有している。

両方の接続方法は、それら自体の限界を有する。エラストマー接続によって達成できる接続密度は、このエラストマーストリップ中

の導電性要素と非導電性要素の間隔及びかけなければならない垂直の力によって限定される。このZ-軸接着剤は、この接着剤中に分散され、隔離されている導電性粒子を保持する能力に基づいて幾つかの限界を有する。もし、この粒子が均一に分散されていないならば、それらは導電性要素の間で短絡を引き起こし得る。もし、それらが十分に大きくないか、又は充分な濃度を有しないときは接続されるべき導電性要素の間で充分な導電性を示さないであろう。またもし、接着剤が、加工の間に流れるか、又はなすり付けられるならば、この導電性接着剤は他の部品を短絡するであろう。このZ-軸接着剤の他の問題は、接着性、導電性、補修可能性、及び追従性の正しいバランスを取ることである。

幾つかの具体例において、2つの相対する導電性要素の間の電氣的通路を提供するために、単一の導電性粒子が用いられている。この種のコネクタにおいて、粒子サイズの均一性は、適切な接触を確保するのに重要である。なぜならば、2

つの相対する導電性要素が相互に圧縮できる度合いは、このエラストマーコネクタ中の比較的大きなサイズの粒子の直径に依存するからである。

#### 発明の要約

本発明は、例えば2つの印刷回路基板のように、1つの回路を他の回路に接続するための新規な電氣的コネクタを調製するための新規な方法を提供する。

本発明によれば、Z軸方向にその中を通して孔を有する材料でできた平坦な多孔質部材の複数の領域を選択的に処理し、このZ軸方向の厚みを通してこの部材の1の側から他の側に通る一連の導電性通路が、前記孔を確定する材料の垂直断面を通る予め選択された複数の領域に存在するようになされる。本発明の方法において、Z軸

方向を通る複数の選択された領域は金属塩の析出を受け入れるように作られ、この金属塩は光等の放射エネルギーに曝すと非導電性金属核に転化し、次いで無電解の金属析出溶液から導電性金属の析出を促進するように作用する。

より詳しくは、多孔質部材の孔を画定する材料は、それを複数の選択された領域において、光感应性還元剤、金属塩、ハロゲン化物イオンの源、及び第2の還元剤の溶液を含む光等の放射感应性液体組成物で処理することにより金属の析出を受容するように作られている。この多孔質部材は光等の放射感应性組成物に、この組成物がこの材料の孔を通して浸透透過し、この多孔質の平坦な材料の1の側から他の側に孔を画定する材料に沿って孔の内部に被膜を形成するに十分な時間曝される。

次いで、この部材を乾燥し、選択された領域で1の側の表面を不透明なカバーでマスクし、次の光等の放射がこのカバーされた領域に当たらないようにする。

次のステップは、この処理された部材を光等の放射、通常は紫外線放射に、この部材の厚さ全体に金属塩中の金属カチオンを金属核に還元するに十分な時間と能力で暴露することである。

次いで、この部材からマスクを取り、酸性又はアルカリ性洗浄溶液で洗浄して不透明なカバーで保護されていた光等の放射感应性組成物を洗い落とす。もし、この洗浄溶液が前記領域に数分、例えば5分以下より多く接触して放置されるこ

とがなければ、前記酸性又はアルカリ性洗浄（又は固定）溶液は、光等の放射が前記金属カチオンを還元して金属核にした領域に影響を与えない。

次に、この部材を反応性金属カチオン置換溶液に接触させて前記金属核を置き換え、導電性金属を受け取るための適当な安定した領域を提供する。この還元性組成物からの金属核は導電性金属を直接

にその上に析出させるには充分安定でない。それは、この金属が酸化される傾向を持っているからである。前記金属カチオンはより大きな安定性を与え、好ましくはパラジウム又は金である。

一旦金属カチオンが析出すると、前記部材は、これを導電性金属塩の溶液と接触させることにより無電解でメッキされる。

最後に、この部材を乾燥すると、マスクでカバーされなかった選択された領域において、Z軸方向全体に選択的に導電性である部材が得られる。

1つの具体例において、前記部材はZ軸方向に導電性領域の交互のバンド又はストリップを有し、非導電性領域の交互のバンドによって分離され、電気的コネクタとして使用される。

また、1つの具体例において、この平坦な多孔質部材は、米国特許 No. 3 9 5 3 5 6 6 に記載されているように、節がフィブリルによって相互に結合されてなる微細構造を有する延伸された微多孔質のポリテトラフルオロエチレンである。この節／フィブリル構造がこの材料中の孔を画定する。

#### 図面の簡単な説明

図 1 は平坦な多孔質部材 10 を示す図であり、ここにこの部材を作り上げている材料は多数のフィブリル 12 で相互に繋がれた節 11 で作られた微多孔質膜である。

図 2 は、不透過性マスキングカバー 13 が部材 10 の上部表面に沿って適宜に配置され、矢印 14 のマークを付けた領域でのみ紫外線が膜 10 を透過するように間隔を空けている平坦な多孔質部材 10 を示す図である。

図 3 は、紫外線に曝した Z 軸方向の部材の領域を、二重末端矢印で示した破線の間の領域として示した、平坦な多孔質部材 10 を示

す図である。

図 4 は、本発明の部材 1 0 の分解組み立て図で、1 5 として示した Z 軸平面を通る導電性金属を有するメッキされた領域を有するものである。この部材はチップ 1 6 と P C B 1 8 の間にある。

#### 発明の詳細な説明

本発明によれば、多孔質の平坦な部材の Z 軸方向に選択された部分を通して導電性領域を作るための方法が提供される。この方法において、前記平坦な部材の孔を形成する材料は、Z 軸方向に、選択された領域において、無電解金属析出溶液での金属の受容について感応性にされる。この平坦な部材は、選択された領域全体に、金属塩組成物を供給され、この組成物は光等の放射エネルギー、例えば光、電子ビーム、X 線等に暴露すると金属カチオンを金属核に転化する。次いで、この金属核はより安定な金属、例えばパラジウムで置き換えられ、次いでこの部材は無電解メッキされる。

ここで用いた平坦な多孔質部材は、1 の側から他の側に複数の連続的な孔を有する可撓性材料のいずれであってもよい。例えば、この材料は織布又は不織布、例えばナイロン、グラスファイバー又はポリエステル布、又は綿等であってもよい。それは多孔質のプラスチックのフィルム又は膜、例えば多孔質ポリオレフィン、又はフッ素ポリマーであってもよい。特に好ましい多孔質材料は、上に詳述したように節がフィブリルで相互に繋がれた微細構造を有する延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレンである。好ましい具体例において、前記平坦な多孔質材料は、一般に厚さ約 9 ~ 1 2 5  $\mu\text{m}$  であるが、紫外線強度がサンプルを透過する限り、厚さは重要なファクターではない。

この多孔質の平坦な部材は、図 3 に示すように、孔を画定する材

料が Z 軸平面を通る鉛直に画定された断面内で、Z 軸方向を通して不規則な通路を形成する内部形態を有しなければならない。

微多孔質 P T F E に関しては、図 1 に示すように、孔はフィブリルで相互に繋がれた節の間の空間として定義される。この場合、フィブリルで相互に繋がれた節の内部構造は、前記平坦な部材の 1 つの側から他の側への Z 軸の鉛直断面内で



Z軸を通して不規則な連続的通路をもたらす材料密度を有している(図3参照)

。本発明の方法において、前記多孔質部材は、最初に湿潤剤、例えばアルコール、又は有機水系界面活性剤で湿潤させられる。メタノール、プロパノール、テトラフルオロエチレン/ビニルアルコールコポリマー等を用いることができる。この湿潤剤は、前記部材の材料を導電性金属、例えばニッケル又は銅に対して受容性にするように作用する。特に好ましいのは銅である。前記光等の放射線感受性の金属塩組成物は、水、金属塩、例えば銅の酢酸塩又は蟻酸塩、光感受性還元剤、第2の還元剤、及び選択的に(表面を湿潤するのが困難な場合)界面活性剤を含む。この組成物を前記材料に適用し、孔を画定する材料を十分に湿潤させ、乾燥後紫外線照射させて金属核の非導電性層を形成する。適当な光感応性還元剤は、芳香族ジアゾ化合物、鉄塩、例えばシュウ酸第1鉄、又はシュウ酸第2鉄、硫酸第2鉄アンモニウム、重クロム酸塩、例えば重クロム酸アンモニウム、ジスルホン酸アントラキノン又はその塩、グリシン(特に湿った表面条件下で活性である)、L-アスコルビン酸、アジド化合物等、及び金属促進剤、例えば錫化合物、例えば塩化第1錫又は銀、パラジウム、金、水銀、コバルト、ニッケル、亜鉛、鉄等の化合物である。後者のグループは、選択的に、1リットルあたり1mg〜2gの量で加えられる。

第2の還元剤としては、多価アルコール、例えばグリセリン、エ

チレングリコール、ペンタエリスリトール、メゾエリスリトール、1, 3-プロパンジオール、ソルビトール、マンニトール、プロピレングリコール、1, 2-ブタンジオール、ピナコール、シュークロース、デキストリン、並びにトリエタノールアミン、プロピレンオキサイド、ポリエチレングリコール、ラクトース、澱粉、エチレンオキサイド及びゼラチンのような化合物がある。第2の還元剤として、やはり有用な化合物は、例えばホルムアルデヒド、ベンズアルデヒド、アセトアルデヒド、n-ブチルアルデヒド等のようなアルデヒド、例えばナイロンのようなポリアミド、アルブミン及びゼラチン; 例えば4-ジメチルアミノトリフェニルメタン、4, 4', 4"-トリジメチルアミノトリフェニルメタンの

ようなトリフェニルメタン染料のロイコ塩基；例えば3，6-ビスジメチルアミノキサンテン及び3，6-ビスジメチルアミノ-9-(2-カルボキシエチル)キサンテン等のようなキサンテン染料のロイコ塩基；例えばエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコール、ジエチルエーテルテトラエチレングリコールジメチルエーテル等のようなポリエーテル、等である。

湿潤剤でもある第2の還元剤、例えばソルビトールは、一般に処理溶液の成分として、湿潤剤の故に好ましい。これは明らかに現像の前に「乾燥した」被膜(“dry” coating)に対する湿分調節効果を示すからである。被膜中の全ての転化されなかった光等の放射感応性組成物がベース(base)から洗浄除去される現像ステップの間に前記部材の内部材料上の金属被膜の密度を維持するのに、それは実質的に助けとなる。

適当な界面活性剤としては、ポリエテノキシ非イオンエーテル、例えばRohm & Haas Co. によって製造されているTriton X-100、及びノニルフェノール及びグリシドール

の間の反応に基づく非イオン界面活性剤、例えばOlin Mathieson Company によって製造されているSurfactants 6G及び10Gがある。

この処理溶液は、この水溶液のpHを通常約2.0～4.0(好ましくは2.5～3.8)に調節する酸又は酸性塩の形の酸性化剤、及び少量のハロゲン化物イオン(ヨウ化物、臭化物、又は塩化物イオン)を含み、添加剤の組み合わせが、その次に処理された平坦な材料を光等の放射エネルギーに暴露することによって形成される被膜の密度を実質的に強化することに、驚くべき効果を提供する。酸性度を調節することは、それだけを目的とする薬剤を導入することを必ずしも必要としない。何故ならば、その調節は他の機能をも持った酸性物質によって、例えば酸性の光感応性還元剤(例えば、アスコルビン酸、グリセリン、等)又はハロゲン化物イオンを導入するための何らかの添加剤(例えば、塩酸)によって例示されるように、全体的に又は部分的に達成され得るからである。同様に、幾つかの又は全部のハロゲン化物イオンは、還元性金属塩(例えば、塩化第2銅)の

成分として導入することができる。

感応性溶液のpHを制御または調節するのに用いることのできる適当な多数の酸性物質の中には、ホウフッ化水素酸 ( f l u o b o r i c a c i d ) 、クエン酸、乳酸、燐酸、硫酸、酢酸、蟻酸、硼酸、塩酸、硝酸等がある。

広範な種類の臭化物、塩化物及びヨウ化物の塩並びに他のハロゲン化物発生水溶性化合物を、前記処理溶液の望みのハロゲン化物イオン含量の一部又は全部を提供するために利用できる。これらは、とりわけ、金属全般とこれらのハロゲンの塩、例えば臭化第2銅、塩化ニッケル、塩化コバルト、塩化第2銅、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、塩化リチウム、ヨウ化マグネシウム、臭化マグネシ

ウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム等に例示されるようなものを含み得る。臭化物塩は、少なくともある種の例において対応する塩化物よりも基体上で比較的高い感応性を（即ち、比較的濃く、密度の高い析出）を生じるので、好ましい。

前記ハライドイオンは、溶質の極く小さな割合を構成し、一般的には溶解した固体の全重量を基準として約0.045～1.6%（好ましくは約0.13%～0.45%）にわたるようである。前記ハロゲンの量は換言すれば、感応性溶液 ( s e n s i t i z i n g s o l u t i o n ) 1リットル当たり約0.9～25ミリグラム当量、好ましくは約2.5～9ミリグラム当量、例えば臭化第2銅については0.3～1.0g/Lであろう。ハライドイオンの割合を増加するのは一般に好ましくない。それは、そのような増加は処理による感応性効果を、最適の量を用いたとき得られるものよりも徐々に減らすようであるからである。また、当量で表したこれらのハロゲン化物イオンの割合は、処理溶液中の第2銅又は他の還元性非貴金属カチオンのそれよりも少ない。例えば、そのような金属対ハロゲン化物イオンの当量数の比は、通常少なくとも2:1、好ましくは約4:1～100:1の範囲にある。

次いで、処理された部材は空気乾燥又は50℃未満の炉内ベーキングにより乾燥される。この段階で、処理組成物の光感応性を維持するために、前記材料は黄色光条件の下で加工されるべきである。この部材は、また70°F未満の温度に、そして相対湿度60%以下に保つべきである。それは、前記部材の材料が水を

吸う可能性があり、これはこのプロセスに悪い影響を与えるからである。

次いで、この処理された部材は図2に示すように金属マスク、ジアゾ又はハロゲン化銀フィルムで選択的にマスクされる。次いで、このマスクされた部材は、波長400nm未満の平行にされていない

又は平行にされた紫外光源を用いて、写真描画される。促進剤それ自体は、安定な写真描画を得るために最小200ミリジュールの光等の放射エネルギーが必要である。

この紫外線エネルギーは、前記多孔質部材の厚さを通して透過するに充分強い。従って、次のメッキ操作において、この導電性金属はZ軸方向に連続的にメッキを形成し、Z軸方向に導電性を与える。もし望むならば、この紫外光エネルギーは、この平坦な部材の両側に適用され得る。

5分の標準化時間の後、この改変された材料は、次いで30～90秒の短期間硫酸溶液、例えば8wt%の硫酸及び92wt%の脱イオン水からなる溶液、又は40g/Lのエチレンジアミン四酢酸、100mL/Lのホルムアルデヒドからなり、水酸化ナトリウムでpH10超に調節されたアルカリ性溶液中で洗浄される。この洗浄ステップの目的は、暴露されなかった触媒を前記物質から除き、一方光還元された画像を保持することである。

この選択的画像を有する洗浄された材料は、次に反応性金属カチオン置換溶液で安定化される。便利な溶液は、次のものからなる溶液である：

0.25g/Lの塩化パラジウム

8wt%の硫酸

92wt%の脱イオン水

前記画像は、一層安定なカチオン、例えばパラジウムによる銅の置換反応を受ける。一層安定な系が望ましいのは、そのような薄い層の量では銅は酸化する傾向があり、また、パラジウムが無電解浴中で一層速く還元反応を開始する能力を持っているからである。この溶液中に前記部材を少なくとも30秒保持し、次いで脱イオン水中で約1分洗浄する。

この改変された部材は、今度は 1 又はそれ以上の導電性金属で析出厚さ約 50 ~ 60 マイクロインチまで選択的に無電解メッキされる。電解浴中にある間に、この部材は、基体の最も内側の領域に金属が拡散するのを促進するように振動運動で撹拌される。メッキは最初に脱イオン水中でリンスし、次いで前記材料中のパラジウムの上にそして基体の厚さ全体に亘って銅が析出するに十分な時間、撹拌された無電解銅浴中に浸漬することにより、実施した。こうして、Z 軸方向に前記材料を通して選択された領域内で、この材料を導電性金属で被覆し、選択された領域を通して導電性の連続的通路を形成させた。

この Z 軸導電性部材は、コンピューターチップ、チップパッケージ、マルチチップモジュール、可撓性回路、成形された外装、コネクタ及び印刷回路基板の間のコネクタインタフェースとして有用である。

もしこの材料が 2 つの他の導電性材料の間のコネクタインタフェースとして使用されるならば、この材料の通路は接着剤で充填できる。適当な接着剤としては、エポキシ樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、シリコーン樹脂、ポリイミド樹脂、シアネートエステル樹脂等がある。前記部材をこの接着剤の溶液中に浸漬することにより、この接着剤を孔中に吸収させるのが便利である。エポキシ樹脂については、適当な溶媒はメチルエチルケトンである。

図 4 を参照して、本発明の部材を 10 として示す。メッキされた領域を 15 として示す。コンピュータチップ 16 は導電性突起 17 を持って示されている。部材 10 の他の側に、印刷回路基板 18 があり、これは表面上に導電性パッド 19 を有する。メッキされた領域 15 は突起 17 及びパッド 19 と一列になるように配置され、前記突起とパッドの間に導電性通路を提供する。

#### 例

次の例において使用された促進剤処理溶液は 1 リットルの脱イオン水に次のものを加えることにより調製した：

A    30 g の 2, 6-又は 2, 7-ニナトリウムアントラキノニースルホン酸塩

B    220 g のソルビトール

C 15 g の酢酸第 2 銅

D 0.5 g の臭化第 2 銅

E 2 g の o l i n G - 10 界面活性剤

F ホウフッ化水素酸で pH を 3.5 ~ 3.8 に調節する。

使用された固定化液は 8 w t % の硫酸、92 w t % の蒸留水であった。

使用された安定化溶液は次のものからなっていた：

0.25 g / L の塩化パラジウム

8 w t % の硫酸

92 w t % の蒸留水。

( 例 1 )

W. L. G o r e & A s s o c i a t e から得た延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を、75 % のメタノール、25 % のエタノール及び 1 w t % のテトラフルオロエチレン及びビニルアルコールのコポリマーの溶液に、室温で約 30 秒浸漬することにより、湿潤剤で処理した。

次いで、この湿潤された膜を促進剤処理溶液中に 60 秒浸漬し、次いで炉中で、50 °C で 3 分乾燥させた。次いで、この膜の 1 つの表面を、直径 6 ミル、中心間隔 6 ミルの点を有するジアゾフィルムでマスクした。

次いで、この膜を、平行にした紫外線源に、1600 ミリジュー

ルで約 2 分曝した。

5 分の標準化時間の後、この紫外線で処理した膜を 30 秒間固定化溶液中で洗浄し、暴露しなかった促進剤処理溶液を除いた。

次いで、選択的に画像形成した膜を安定化溶液に 1 分浸漬し、次いで蒸留水中で 1 分間洗浄することにより安定化した。

次いで、この安定化膜を次の組成を有する銅メッキ浴組成物 ( S h i p l e y s 3350 ) 中にしんせきした：

基準になる 1 L の脱イオン水

30 g のエチレンジアミン四酢酸

6 ~ 8 g の水酸化ナトリウム

5 ～ 7 g の硫酸第 2 銅

2 ～ 3 g のホルムアルデヒド

2 g の与えられた界面活性剤。

この膜を浴中で攪拌棒を用いて 7 ～ 1 / 2 分攪拌し、Z 軸方向に、改変された部分に膜の孔の全体に亘って銅の拡散を促進した。

次いで、これに接着能を与えるためにエポキシ接着剤で含浸し、160℃でベークした。

次いで、電氣的性質を試験するために、3 インチ平方の膜片を 2 つの 1 オンスの 2 × 2 インチ銅シートの間に置いた。銅の領域は、膜の領域よりも小さくし、積層サイクルの間に銅が相互に接触するのを防いだ。次いで、この組成物片を 50 p s i で 375° F で、プラテンプレス ( p l a t e n p r e s s ) 上で、1 分間あたり 10° の傾斜 ( r a m p ) で、1 時間の間積層した。このサンプルを冷却したのち、これを H e w l e t t P a c k a r d ( H P ) 3 4 7 8 A マルチメーターで以下のようにして試験した：

A. 1 平方 cm の銅接点表面を有するスイベルアーム ( s w i v e l a r m ) と、やはり 1 平方 cm の銅表面を有する静止底部ブラッ

トフォームとからなる試験設備を 2 - プロパノールで洗浄した。

B. 次いで、前記スイベルアームに 6 ポンドの荷重をかけ、前記スイベルアームの接点表面が前記静止接点の頂部に來て止まったとき、40 p s i の荷重となるようにシミュレートした。

C. 前記頂部接点と底部接点を H P 3 4 7 8 A マルチメータに接続して 4 点ワイヤー試験として抵抗を測定するようにする。

D. 前記設備を閉じ ( 頂部接点及び底部接点は接触する ) 、サンプルなしで、メーターをゼロに調節する。

E. 次いで、サンプルを前記設備の底部の上に置き、一方で頂部スイベルアームを開く。

F. 次いで、頂部スイベルアームをサンプル上に閉じ、接触抵抗を測定する ( オームとして ) 。これは、Z 方向の導電性を測定する。

表面抵抗を次のようにして測定する：

1. サンプルを非導電性表面上に置く。
  2. 4点探針をHP3478Aマルチメータにつなぎ、非導電性表面上でゼロに調節する。
  3. 前記探針をサンプル上に置き、ここで測定値を $\Omega/\text{cm}^2$ として測る。
- 例1のサンプルはZ軸の電気抵抗が0.0008オームであり、X及びY平面において非導電性であった。

(例2)

厚さ6ミル(150 $\mu\text{m}$ )の延伸された、多孔質の、ポリテトラフルオロエチレン膜を2-プロパノールに1分間浸漬することにより湿潤させた。

次いで、これを促進剤処理溶液に1分間浸漬し、例1のようにして乾燥した。  
次いで、これを例1のようにしてマスクし、例1のよ

うにして紫外線に当てた。

次いで、これを例1のようにして固定化溶液、安定化溶液に接触させた。次いで、これを例1のようにして銅でメッキし、例1のように銅で被覆し、例1のようにしてエポキシ接着剤で被覆した。

この膜を例1のようにして試験した。それはZ軸方向の電気抵抗は0.0017オームであり、X及びY平面において非導電性であった。

(例3)

マスクングストリップがピッチ10ミルを有する3ミルのパッドであること以外は例1と同様にして厚さ2ミルの延伸された多孔質ポリテトラフルオロエチレン膜を調製した。

例1のようにして試験すると、この膜はZ方向の電気抵抗が0.0011オームであり、X及びY平面において非導電性であった。

(例4)

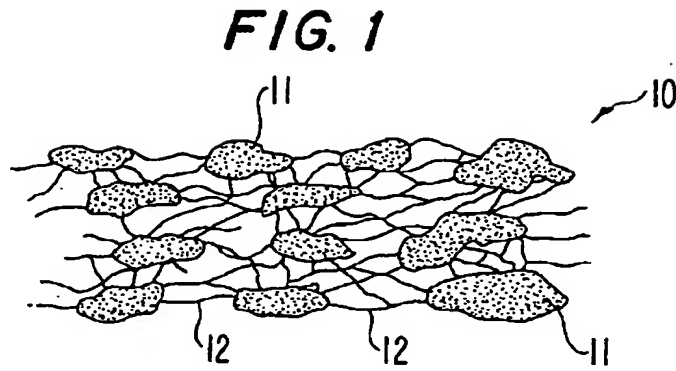
イオン平行光源を用い、マスクングストリップが30ミルのパッドである他は、例2と同様にして厚さ3ミルのKevlar多孔質紙を処理した。

例1のようにして試験すると、Z軸方向の電気抵抗は、50ミリオーム未満で

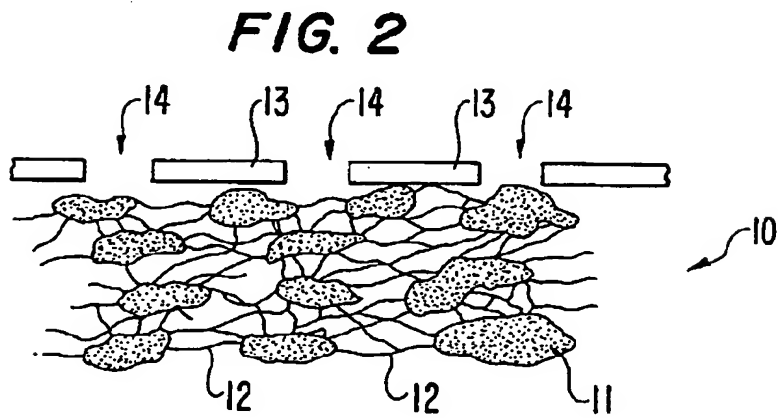


あり、X及びY軸は非導電性であった。

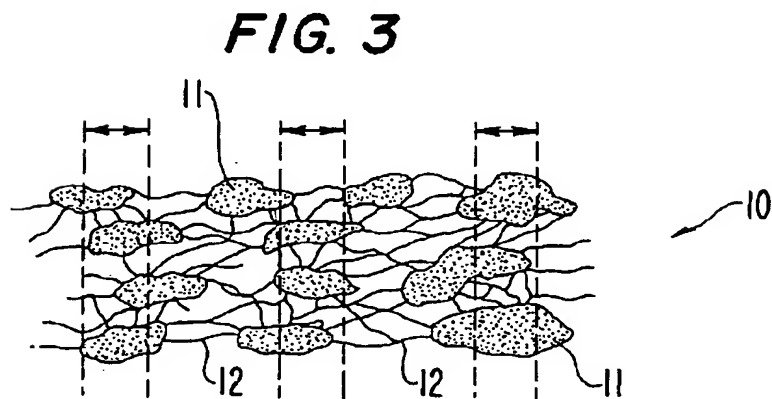
【 図 1 】



【 図 2 】

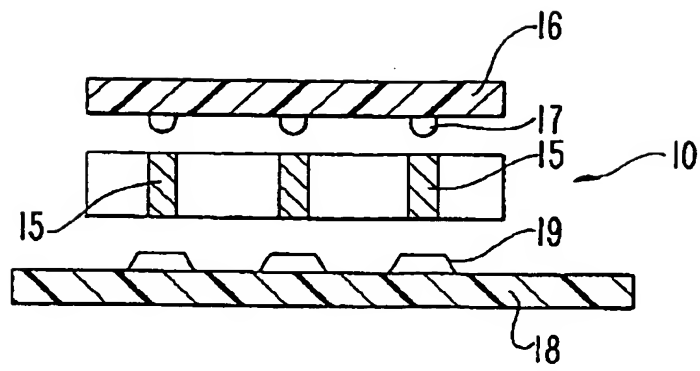


【 図 3 】



【 図 4 】

**FIG. 4**



## 【 国際調査報告 】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 H01B1/22 C23C18/16 C23C18/28 H01R23/72		International Application No. PCT/US 94/10858
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 H01B C23C H01R		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO,A,84 03645 (GORE) 27 September 1984 see the whole document ---	1-11
A	EP,A,0 213 774 (RAYCHEM) 11 March 1987 see the whole document ---	1-11
A	WO,A,93 05960 (GORE) 1 April 1993 see claims 1-10 -----	1-4
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents : "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "B" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art. "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 16 March 1995		Date of mailing of the international search report 30.03.95
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5318 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 cpo nl, Fax (+31-70) 340-3016		Authorized officer Drouot, M-C

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/US 94/10858

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO-A-8403645	27-09-84	US-A- 4557957	10-12-85
		AU-B- 576490	01-09-88
		AU-A- 2587784	22-11-84
		CA-A- 1224092	14-07-87
		DE-A- 3471263	23-06-88
		EP-A, B 0142518	29-05-85
		JP-A- 5269903	19-10-93
		JP-B- 6059699	10-08-94
		JP-A- 5269904	19-10-93
		JP-B- 6059700	10-08-94
		JP-B- 4054305	14-10-92
		JP-T- 60500905	20-06-85
		US-A- 4720400	19-01-88
EP-A-213774	11-03-87	CA-A- 1284523	28-05-91
		DE-A- 3682150	28-11-91
		JP-A- 62043008	25-02-87
		US-A- 5262718	16-11-93
WO-A-9305960	01-04-93	EP-A- 0604426	06-07-94

---

フロントページの続き

(81) 指定国            EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, M  
C, NL, PT, SE), AT, AU, BB, BG, B  
R, BY, CA, CH, CN, CZ, DE, DK, ES  
, FI, GB, HU, JP, KP, KR, KZ, LK,  
LU, LV, MG, MN, MW, NL, NO, NZ, P  
L, PT, RO, RU, SD, SE, SK, UA, UZ  
, VN

*[Faint handwritten notes]*